



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) DE 198 34 181 A 1

(5) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 11 D 17/00**  
C 11 D 3/22  
C 11 D 3/37

(21) Aktenzeichen: 198 34 181.4  
(22) Anmeldetag: 29. 7. 1998  
(23) Offenlegungstag: 3. 2. 2000

(71) Anmelder:  
Benckiser N.V., Amsterdam, NL

(74) Vertreter:  
BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

(72) Erfinder:  
Wäschchenbach, Guido, 69198 Schriesheim, DE;  
Wiedemann, Ralf, 67059 Ludwigshafen, DE;  
Carbonell, Enric, Barcelona, ES; Cordellina,  
Antonio, Abano, IT; Bosco, Manuela, Castagnole di  
Paese, IT; Franzolin, Giorgio, Scaltenigo, IT; Clotet,  
Joan, Barcelona, ES; Zamuner, Dora, Chiarano, IT;  
Robinson, Paul W., 68526 Ladenburg, DE

(56) Entgegenhaltungen:  
DE 38 73 943 T2  
US 49 72 017  
EP 04 81 547 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Zusammensetzung zur Verwendung in einer Waschmaschine

(55) Zusammensetzung zur Verwendung in einer Waschmaschine, gekennzeichnet durch eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen im Hauptwaschgang der Waschmaschine entfaltet; und mindestens ein Teilchen, mit mindestens einem Kern, der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen in den Spülgängen der Waschmaschine entfaltet; und einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung, die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration einer spezifischen Verbindung im umgebenden Medium zunimmt; wobei Mittel vorgesehen sind, um bis zum Beginn der Spülgänge eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern bzw. von den Kernen verhindert, sowie Verfahren zur Durchführung eines Waschzyklus in einer Waschmaschine unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

DE 198 34 181 A 1

DE 198 34 181 A 1

# DE 198 34 181 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Verwendung in einer Waschmaschine sowie ein Verfahren zu deren Verwendung.

5 Obgleich moderne Waschmaschinen in den meisten Fällen eine Vielzahl von unterschiedlichen Waschprogrammen besitzen, die sich in Dauer und Temperatur der einzelnen Wasch- und Spülgänge unterscheiden, bestehen alle Waschprogramme im wesentlichen aus den folgenden Grundschritten: Vorwaschgang; Hauptwaschgang; mehrere Spülgänge; und Schleudergang. Während das eigentliche Waschmittel, das die Reinigungswirkung entfalten soll, zu Beginn des Hauptwaschganges (oder ggf. zu Beginn des Vorwaschganges) zugesetzt wird, können in den Spülgängen spezielle Mittel mit unterschiedlichen Funktionen zum Einsatz kommen. Diese speziellen Mittel für die Spülgänge sollten hauptsächlich weitere Vorteile für die Wäschebehandlung mit sich bringen. Eine nicht-abschließende Liste solcher Mittel umfaßt, ohne Beschränkung hierauf Duftstoffe (angenehmer Geruch der Wäsche), Weichspüler (Weichheit der Wäsche), antistatische Mittel (Verringerung oder Verhinderung des Aufbaus von statischer Elektrizität in der Wäsche), Mittel zur Wiederherstellung der Fähigkeit der Wäsche zur Feuchtigkeitsaufnahme, milde Säuren (Abbau von Inkrustierungen oder Neutralisierung von Alkalität), Bleichmittel, entweder auf Sauerstoff oder Chlorbasis (Verbesserung der Reinigungswirkung), Desinfektionsmittel, Mittel zum anhaltenden Schutz sowohl der Wäsche als auch der die Wasche tragenden Person vor Insekten oder Milben, Mittel zur verbesserten Entfernung von Fettverschmutzungen, Mittel zum Ausrüsten mit Knitterschutz, optische Aufheller, Bügelhilfsmittel (zur Erleichterung des Bügelns der Wäsche), Mittel zur Hemmung der Farbstoffübertragung, Enzyme, wie Cellulasen, Lipasen, etc., für spezielle Einsatzzwecke.

10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60

Die beschriebenen unterschiedlichen Funktionalitäten werden bisher (wenn überhaupt) durch Zudosierung unterschiedlicher Produkte, teilweise über getrennte Dosiereinrichtungen, und Zudosierung zu verschiedenen Zeitpunkten erreicht.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, die Reinigerfunktion und die Funktion(en) der in den Spülgängen zuzusetzenden Substanz(en), bei möglichst gleichbleibender Leistung gegenüber den Ergebnissen, die mit einer separaten Dosierung erzielt werden kann, in einem Produkt zu vereinigen bzw. die Zudosierung weiterer Substanzen in den Spülgängen zu ermöglichen.

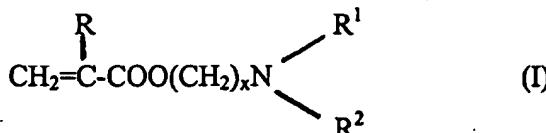
Aus den deutschen Offenlegungsschriften 20 65 153 und 20 74 13 sind Detergentformlinge zum Einsatz als Waschmittel bekannt, bei denen unter anderem vorgesehen ist, zwei Komponenten mit unterschiedlicher Funktionalität zu kombinieren. Dabei ist ein Aufbau aus einer Umhüllungsschale, die beispielsweise aus zwei Schalenhälften zusammengesetzt ist, die aus einem Reinigungsmittel bestehen, und einem von den Schalen umschlossenen Hohlraum, der Zusatzstoffe, wie Weichmacher, Weißmacher etc. enthält, vorgesehen.

Die britische Patentschrift 1 390 503 offenbart ein Flüssigwaschmittel, das Kapseln enthält, die in der Zusammensetzung unlöslich sind, aber ihren Inhalt freisetzen, wenn die Zusammensetzung mit Wasser verdünnt wird. Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß die Kapseln mit einer Substanz überzogen sind, die eine schlechte Löslichkeit in Wasserlösungen mit hoher Ionenstärke aufweisen, aber löslich wird, wenn die Tonerstärke durch Verdünnung herabgesetzt wird. Es wird darauf hingewiesen, daß diese Technik angewendet werden kann, um Materialien in das flüssige Reinigungsmittel mit einzubeziehen, die im flüssigen Reinigungsmittel selbst instabil sind, oder eine Instabilität erzeugen würden, wenn man sie direkt zusetzte. Es wird auch vorgeschlagen, die Technik zu verwenden, um die Freisetzung einer spezifischen Substanz zu verzögern. Die Verwendung in Waschmitteln ist angesprochen. Das eingekapselte Material wird innerhalb von 2 Minuten nach Verdünnen des Reinigungsmittels mit Wasser, d. h. bereits im Hauptwaschgang, freigesetzt.

In U.S.-Patent 4,082,678 ist ein Gewebekonditionierungsprodukt beschrieben, das einen geschlossenen Behälter umfaßt, der ein freisetzbares Agens enthält, das dazu dient, einen in dem Behälter angeordneten Innenbehälter, der normalerweise wasserlöslich oder wasserdispersierbar ist, in Wasser unlöslich oder nicht-dispersierbar zu machen, wobei der Innenbehälter ein Gewebekonditionierungsmittel enthält. Der Innenbehälter besteht aus einer Substanz, deren Löslichkeit in Wasser stark von der Ionenstärke oder von dem pH-Wert des Mediums abhängig ist, und das Mittel, das dazu dient, den Innenbehälter unlöslich zu machen, ist ein Mittel zur Steuerung des pH-Wertes oder der Ionenstärke.

Die japanische Patentanmeldung KOKAI 60-141705, 61-28440, 61-28441, 61-28596, 61-28597 und 61-28598 beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von pH-empfindlichen Mikrokapseln zur Verwendung in Waschmitteln. Die pH-empfindliche Beschichtung ist ein Copolymer aus den folgenden Monomeren:

A) wenigstens ein basisches Monomer der Formel I:



in der R Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils eine Alkylgruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen sind und x eine ganze Zahl von 1–4 ist;

B) wenigstens ein Monomer, das in Wasser unlöslich oder schlecht löslich ist, und  
C) wenigstens ein wasserlösliches Monomer.

Es wird angegeben, daß die beschriebenen Polymere bei einem pH-Wert von 9,5 oder mehr unlöslich sind und bei einem pH-Wert von 8,5 oder weniger löslich werden. Es werden unterschiedliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmittelzusammensetzungen beschrieben, die mit Erfolg und Nutzen durch die beschriebenen Polymere beschichtet werden können. Ziel der dort beschriebenen Erfindung ist es, Substanzen, die ihre Funktion erst im Spülgang entfalten sollen, bis zu dessen Beginn zu schützen und dann möglichst unverzüglich freizusetzen.

# DE 198 34 181 A 1

Ein Nachteil der in diesen japanischen Patentanmeldungen beschriebenen Lösung ist, daß die umhüllten Partikel zu Beginn des Waschzyklus in direktem Kontakt mit nicht-alkalischem Waschwasser stehen, was eine Anlösung der Schutzumhüllung zur Folge haben kann.

Aus dem japanischen Patent KOKAI 50-77406 ist ein Waschhilfsmittel bekannt, das von einer wasserlöslichen Umhüllung umgeben ist, die durch Vermischen von Polyvinylacetaldialkylaminoacetat und wenigstens einer organischen Säure, die bei Raumtemperatur fest ist, erhalten wird. Diese Schutzumhüllung soll das Waschhilfsmittel während des Hauptwaschganges schützen und während der Spülgänge freisetzen. Die beschriebene Verbindung reagiert auf die Änderung des pH-Wertes zwischen dem Hauptwaschgang und den Spülgängen. Die entsprechend umhüllten Partikel werden mit üblichem pulverförmigen Waschmittel vermischt. Auch hier besteht der Nachteil der möglichen Anlösung der Schutzumhüllung zu Beginn des Waschzyklus.

Aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0 284 191 A2 und 0 284 334 A2 ist ein wasserlöslicher Polymerfilm zur Freisetzung von Waschzusatzstoffen im Spülgang von Waschmaschinen bekannt, der während des normalen Waschganges über einen Bereich von typischen Temperaturen intakt bleibt und sich im Spülgang schnell auflöst. In den Anmeldungen wird darauf hingewiesen, daß die Verwendung von pH-empfindlichen Überzügen zwar gut bekannt sei, diese Filme aber normalerweise auch temperaturempfindlich seien, so daß sie während unterschiedlicher Temperaturen im Waschgang nicht zuverlässig stabil seien. Als Lösung wird vorgeschlagen, ein pH-abhängiges Material (das unerwünschterweise auch ein positives temperaturabhängiges Auflösungsverhalten zeigt) mit einem material zu kombinieren, das ein negatives temperaturabhängiges Lösungsverhalten zeigt. Diese Kombination soll garantieren, daß sich die Überzüge bei den hohen Temperaturen zu Beginn des Waschganges (insbesondere den sehr hohen Temperaturen, die bei amerikanischen Maschinen auftreten) nicht lösen werden.

Die europäische Patentanmeldung EP 0 481 547 A1 offenbart mehrschichtige Geschirrspülmitteltabletten mit einem Kern, einer den Kern umgebenden Trennschicht und einer Außenschicht zur sequentiellen Freisetzung der Inhaltsstoffe der unterschiedlichen Schichten. Mit dieser Tablette sollen grundsätzlich zwei Aufgabenstellungen gelöst werden, nämlich 1) unverträgliche Materialien können in einer einzigen Tablette zusammen formuliert werden und zu unterschiedlichen Zeitpunkten freigesetzt werden, um gegenseitige Beeinflussung zu vermeiden; und 2) Zusammensetzungen, die ihre Funktionen zu unterschiedlichen Zeitpunkten entfalten sollen, können in einer einzigen Tablette formuliert werden.

Ein wesentlicher Nachteil dieses Standes der Technik besteht darin, daß für die Initiation der Auflösung der Umhüllungsschicht die Temperatur sowie bzw. besonders die Kontaktzeit in der Waschlösung als auslösender Faktor eingesetzt wird, d. h. für das Material der Umhüllung temperaturempfindliche Materialien eingesetzt werden. Da der Temperatur/Zeitverlauf in Waschmaschinen je nach gewähltem Programm sehr unterschiedlich sein kann, wäre es schwierig, wenn nicht unmöglich, ein Material für die Umhüllung auszuwählen, das für alle Programme moderner Waschmaschinen einsetzbar ist. EP 0 481 547 A1 räumt selber ein (Seite 7, Zeilen 37–43), daß die Auswahl des Materials der Umhüllungsschicht geräte- und programm spezifische Besonderheiten berücksichtigen muß. Die praktische Einsetzbarkeit der beschriebenen Produkte ist daher deutlich eingeschränkt. Eine Verwendung für Waschmaschinen ist in der Entgegenhaltung nicht erwähnt.

Die PCT-Anmeldung WO 95/29982 offenbart ein Geschirrspülmittel mit verzögter Freisetzung eines Klarspülers in Form eines nicht-ionischen Tensides, wobei dieses nicht-ionische Tensid zusammen mit einem anorganischen Buildersalz ein Kernpartikel bildet, das mit einer wachsartigen Umhüllung versehen ist, um die verzögerte Freisetzung sicherzustellen. Diese Umhüllung ist eine Substanz, die bei den Arbeitstemperaturen, die im Reinigungsgang anzutreffen sind, nicht schmilzt, aber bei alkalischen pHs so allmählich chemisch desintegriert wird, daß noch eine wirksame Menge des Klarspülers am Ende des Hauptreinigungsganges übrigbleibt und in den Spülgang übertragen wird. Eine Verwendung für Waschmaschinen ist in der Entgegenhaltung nicht erwähnt.

Nachteilig an der in dieser Entgegenhaltung dargestellten Lösung ist, daß die Umhüllung durch chemische Verseifung bei alkalischen pHs löslich gemacht wird, so daß der Zeitpunkt, an dem die Klarspülersubstanz aus dem Kern freigesetzt wird, eine Funktion sowohl der Temperatur als auch der Länge des Hauptreinigungsganges ist. Die Patentanmeldung enthält keine Lehre, wie ein Produkt zu formulieren ist, mit dem der Klarspüler in allen Waschprogrammen jedes Gerätetyps im Spülgang freigesetzt wird. Schließlich ist das Produkt eine Mischung aus granulärem Reinigungsmittel und granulären Klarspülerpartikeln.

Der vorliegenden Erfindung liegt angesichts des Standes der Technik die Aufgabe zugrunde, eine gattungsgemäße Zusammensetzung zu schaffen, die für die meisten Waschprogramme verschiedener Gerätetypen von Waschmaschinen einsetzbar ist und in jedem dieser Fälle die Substanz(en), die ihre Wirkung im wesentlichen erst in den Spülgängen entfalten soll(en), auch erst in diesen freisetzt. Dabei ist angestrebt, dies ohne weitgehende Beschränkung der Auswahl für das eingesetzte Waschmittel, die eingesetzte(n) Substanz(en) für die Spülgänge und andere Inhaltsstoffe der Zusammensetzung zu erreichen.

Erfundungsgemäß wird diese Aufgabe mit einer gattungsgemäßen Zusammensetzung gelöst, die gekennzeichnet ist durch eine Basiszusammensetzung, die ihre Funktion im wesentlichen im Hauptwaschgang der Waschmaschine entfaltet; und mindestens ein Teilchen, mit mindestens einem Kern, der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen in den Spülgängen der Waschmaschine entfaltet; und einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung, die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration einer spezifischen Verbindung im umgebenden Medium zunimmt; wobei Mittel vorgesehen sind, um bis zum Beginn der Spülgänge eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern bzw. von den Kernen zu verhindern.

In einer vorteilhaften Ausführungsform ist die Konzentration der spezifischen Verbindung in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zum Beginn der Spülgänge ausreichend hoch ist, um bis zu diesem Zeitpunkt eine wesentliche Auflösung der Umhüllung und eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern bzw. von den Kernen zu verhindern.

Weiterhin ist bevorzugt vorgesehen, daß das Teilchen mit einer Substanz überzogen ist (sind), die sich – weitgehend unabhängig von der Konzentration der spezifischen Verbindung im umgebenden Medium; im Verlaufe der Spülgänge

# DE 198 34 181 A 1

der Waschmaschine auf- oder ablöst.

Es ist bevorzugt vorgesehen, daß die Basiszusammensetzung in Form einer Tablette vorliegt.

Eine Ausführungsform der Erfindung schlägt vor, daß das mindestens eine Teilchen so in oder an der Tablette angeordnet ist, daß die Konzentration der spezifischen Verbindung in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern bzw. von den Kernen zu verhindern.

Besonders bevorzugt ist es dabei, daß das bzw. alle Teilchen in mindestens einem vollständig von der Basiszusammensetzung umgebenen Hohlraum der Tablette aufgenommen ist bzw. sind.

Dabei kann der mindestens eine Hohlraum ein oder mehrere Teilchen enthält, das allein bzw. die zusammengekommen im wesentlichen das gleiche Volumen aufweist (aufweisen) wie der Hohlraum.

Es ist bevorzugt, daß der mindestens eine Hohlraum ein größeres Volumen aufweist als das bzw. alle Teilchen, das bzw. die in dem jeweiligen Hohlraum aufgenommen ist bzw. sind.

In einer Alternative der Erfindung ist (sind) das (die) Teilchen im Inneren des Hohlraumes lose angeordnet.

In einer anderen Alternative ist (sind) das (die) Teilchen im Inneren des Hohlraumes fixiert, bevorzugt durch einen Kleber.

In einer weiteren Ausführungsform kann vorgesehen sein, daß der Hohlraum im wesentlichen mittig im Inneren der Tablette angeordnet ist.

Die Erfindung schlägt auch vor, daß die Tablette einen einzigen, im wesentlichen kugelförmigen Hohlraum aufweist.

Dabei ist erfundungsgemäß bevorzugt, daß in dem Hohlraum ein einziges, im wesentlichen kugelförmiges Teilchen aufgenommen ist, dessen Außendurchmesser geringer ist als der Innendurchmesser des Hohlraums.

In einer weiteren Ausführungsform, daß das bzw. alle Teilchen in mindestens einem Hohlraum der Tablette aufgenommen ist bzw. sind, der nur teilweise von der Basiszusammensetzung umgeben ist.

Dabei ist es weiterhin bevorzugt, daß der Hohlraum eine Vertiefung in einer der Oberflächen der Tablette ist, in der das (die) Teilchen zumindest teilweise aufgenommen ist (sind).

25 In einer bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, daß das (die) Teilchen so in dem Hohlraum oder der Vertiefung aufgenommen ist (sind), daß es (sie) nicht über die Oberfläche(n) der Tablette hervorsteht (hervorstehen).

Die Erfindung schlägt in einer besonderen Ausführungsform vor, daß der Hohlraum oder die Vertiefung lediglich ein einziges Teilchen enthält, dessen Volumen und Form im Bereich des Hohlraums oder der Vertiefung mit dem Volumen und der Form des Hohlraumes oder der Vertiefung im wesentlichen übereinstimmt und das diesen (diese) im wesentlichen vollständig ausfüllt.

Es ist bevorzugt vorgesehen, daß der Hohlraum oder die Vertiefung parallel zu einer der Oberfläche(n), zu der er sich öffnet bzw. in der sie angeordnet ist, eine im wesentlichen kreisförmige Querschnittsfläche aufweist.

Die Erfindung schlägt auch vor, daß der Hohlraum oder die Vertiefung sich zu der (den) Oberfläche(n) nur soweit öffnet, daß das (die) darin aufgenommene(n) Teilchen nicht durch die Öffnung(en) des Hohlraums oder der Vertiefung hindurchtreten kann (können).

35 Dabei ist erfundungsgemäß bevorzugt, daß das (die) Teilchen im Hohlraum oder in der Vertiefung lose angeordnet ist (sind).

In einer weiteren Alternative ist vorgesehen, daß das (die) Teilchen im Hohlraum oder in der Vertiefung fixiert ist (sind), bevorzugt durch einen Kleber.

40 In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die Basiszusammensetzung wenigstens eine Zusammensetzung umfaßt, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus einer Waschmittelzusammensetzung, einer Wasserenthärterzusammensetzung und einer Waschverstärkerzusammensetzung besteht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die Umhüllung wenigstens eine Verbindung umfaßt, die bei der Konzentration der spezifischen Verbindung am Ende des Hauptwaschganges der Waschmaschine nicht oder nur wenig löslich ist und bei der Konzentration der spezifischen Verbindung in den Spülgängen eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie in den Spülgängen so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kermaterials in das Medium der Spülgänge ermöglicht wird.

Dabei ist bevorzugt vorgesehen, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender OH<sup>-</sup>-Ionenkonzentration und damit abnehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt.

50 Es ist besonders bevorzugt, daß die Verbindung bei einem pH-Wert oberhalb von 10 keine oder nur geringe Löslichkeit zeigt und bei einem pH-Wert unterhalb von 9 eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie in den Spülgängen so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kermaterials in das Medium der Spülgänge ermöglicht wird.

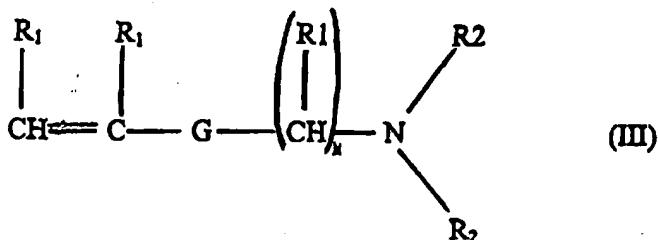
Ferner ist es bevorzugt, daß die Verbindung ein Polymer umfaßt, bevorzugt ein pH-empfindliches Polymer, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die mindestens eine basische Funktion aufweist, die nicht Teil der Rückgratketten des Polymers ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte basische Funktion umfassen.

60 Die Erfindung sieht auch vor, daß das Polymer ein Kohlehydrat ist, das mit besagter basischen Funktion funktionalisiert ist.

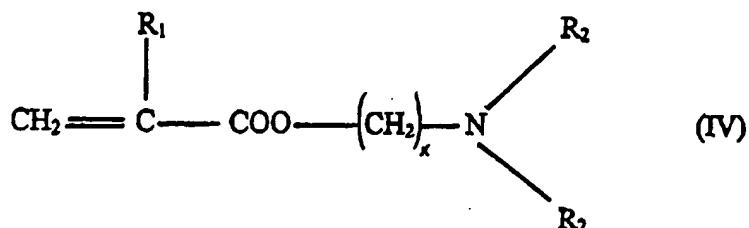
Die obengenannte basische Funktion ist vorzugsweise ein Amin, besonders bevorzugt ein sekundäres oder tertiäres Amin ist.

65 In einer bevorzugten Alternative beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel III beruht:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, R<sub>1</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

15  
Bevorzugt beruht die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel N beruht:



wobei R<sub>1</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

In einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, daß die basische Funktion ein Imin oder eine basische aromatische N-enthaltende Gruppe ist, bevorzugt eine Pyridingruppe oder eine ist.

In noch einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, daß das pH-empfindliche Polymer ein von Chitosan abgeleitetes Polymer ist.

Schließlich schlägt die Erfindung vor, daß die Verbindung κ-Carrageenan umfaßt.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß der (die) Kern(e) mindestens ein Material umfaßt (umfassen), das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Duftstoffen, Weichspülern, antistatischen Mitteln, Mitteln zur Wiederherstellung der Fähigkeit der Wäsche zur Feuchtigkeitsaufnahme, milden Säuren, Bleichmitteln, Desinfektionsmitteln, Mitteln zum anhaltenden Schutz sowohl der Wäsche als auch der die Wäsche tragenden Person vor Insekten oder Milben, Mitteln zur verbesserten Entfernung von Fettverschmutzungen, Mitteln zum Ausrüsten mit Knitterschutz, optischen Aufhellern, Bügelhilfsmitteln, Mitteln zur Hemmung der Farbstoffübertragung und Enzymen besteht.

Es kann vorgesehen sein, daß der Kern bzw. wenigstens ein Teil der Kerne in Form einer eingekapselten Flüssigkeit vorliegt.

In einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, daß der Kern bzw. wenigstens ein Teil der Kerne in einer festen Form vorliegt.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Durchführung eines Waschzyklus in einer Waschmaschine, beim erfindungsgemäße Zusammensetzung zu einem geeigneten Zeitpunkt während des Vorwaschganges oder Hauptwaschganges zum in der Waschmaschine befindlichen Medium zugegeben wird.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß, für den Fall, daß die Basiszusammensetzung in Form der Tablette nicht in der Lage ist, nach ihrer Auflösung im Medium bis zum Ende des Hauptwaschganges eine Konzentration des spezifischen Ions im Medium zur Verfügung zu stellen, die ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung und eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern, diese ausreichende Konzentration des spezifischen Ions durch die Zugabe einer weiteren Zusammensetzung, wie beispielsweise eine Waschmittelzusammensetzung, zum Medium des Hauptwaschganges zu einem geeigneten Zeitpunkt bereitgestellt wird.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, daß sie hervorragende Ergebnisse sowohl im Hauptwaschgang als auch in den Spülgängen einer Waschmaschine liefert. Die Tablette wird während des Hauptwaschganges gelöst und kann ihre entsprechende beabsichtigte Wirkung entfalten (Reinigung, Wasserenthärtung, Waschverstärkung, etc.). Das in oder an der Tablette angeordnete Teilchen enthält als Kernmaterial diejenige Substanz bzw. diejenigen Substanzen, die ihre hauptsächliche Funktion in den Spülgängen der Waschmaschine entfalten sollen. Diese Substanz(en) ist (sind) durch eine Umhüllung geschützt, die bei der Konzentration spezifischen Verbindung, z. B. dem pH-Wert, und der Temperatur des Hauptwaschganges stabil ist und sich nicht oder nur unwesentlich auf oder ablöst.

Nach dem Hauptwaschgang und dem Abpumpen der Waschlauge tritt in den Spülgängen durch wiederholten Eintritt von frischem Wasser ein Verdünnungseffekt auf, so daß die Konzentration der spezifischen Verbindung signifikant absinkt. Selbstverständlich hängt der tatsächliche Verlauf dieser Konzentrationsveränderung im Waschzyklus einer Waschmaschine in starkem Maße von der Zusammensetzung des verwendeten Waschmittels ab. Die folgende Tabelle 1 zeigt beispielhaft ein pH-Profil, das gemessen wurde bei einer Waschmaschine CANDY Activa 80 Plus, bei einem 60°C-Waschprogramm mit 3 kg normal verschmutztem Gewebe und 3 üblichen 40 g-Waschmitteltabletten, wie sie weiter unten (Beispiel 4) detaillierter beschrieben sind.

Tabelle 1

	Zeit (min.)	pH-Wert
5	10	10,35
	20	10,30
	30	10,28
	40	10,27
	50	10,27
	60	10,27
	70	10,27
	80	10,25
	90	10,25
10	1. Spülgang	103
15	2. Spülgang	109
20	3. Spülgang	119
	4. Spülgang	128

Es ist deutlich, daß während des gesamten Hauptwaschganges ein relativ hoher pH-Wert von 10,25 bis 10,35 vorliegt, der bis zum vierten Spülgang auf einen Wert von 8,50 absinkt. Die Löslichkeit des Umhüllungsmaterials muß daher bei pH-Werten von bevorzugt unter 9 so stark herabgesetzt werden, daß dieses sich schnell auf oder ablöst und das eigentlich wirksame Kemmaterial in das umgebende Medium, d. h. das Spülwasser, freisetzt.

Wesentlich ist, daß der Schutz des Kernmaterials von der Zugabe der erfundungsgemäßen Zusammensetzung zum Wasser bis zum Beginn der Spülgänge wirksam ist, d. h. auch schon bevor die Waschlauge eine genügend hohe Konzentration der spezifischen Verbindung erreicht, wie weiter unten noch näher erläutert wird.

Als Alternative zu der bevorzugt eingesetzten Tablettenform der Basiszusammensetzung sind auch andere Darreichungsformen möglich und vom Schutzmfang der vorliegenden Erfindung mitumfaßt. So können die Teilchen mit der auf eine Veränderung der Konzentration der spezifischen Verbindung in ihrer Löslichkeit veränderlichen Umhüllung durch ein Granulationsverfahren oder einem ähnlichen Prozeß mit der Basiszusammensetzung verbunden, bspw. umhüllt werden. Um für diese Ausführungsform einen ggf. erwünschten vermindernden Kontakt zwischen der Umhüllung und der Basiszusammensetzung zu gewährleisten, können die Teilchen mit einem weiteren Schutzmantel umgeben werden, der beispielsweise aus einer unabhängig von der Konzentration der spezifischen Verbindung in Wasser löslichen Verbindungen besteht. Mit dieser Ausführungsform würden während des Hauptwaschganges ebenfalls zunächst die Basiszusammensetzung und der Schutzmantel der Teilchen gelöst werden und wieder die mit der erfundungsgemäßen Umhüllung geschützten Teilchen zurückgelassen.

Sofern nicht die Zudosierung durch spezielle Dosierhilfen vorgesehen ist, die die erfundungsgemäßen Teilchen zurückhalten können, sollten die erfundungsgemäßen Teilchen so groß gewählt werden, daß sie zumindest nicht im signifikanten Umfang während des Abpumpens nach dem Hauptwaschgang und den ersten Spülgängen aus der Waschmaschine ausgetragen werden oder Zudosieren durch Dosierzvorrichtungen.

Die Erfindung wird nunmehr detaillierter anhand der folgenden Beispiele und Zeichnungen beschrieben. In den Zeichnungen zeigt:

Fig. 1 eine erste Ausführungsform der erfundungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 2 eine zweite Ausführungsform der erfundungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 3 eine dritte Ausführungsform der erfundungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt;

Fig. 4a und b eine vierte Ausführungsform der erfundungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt und in Draufsicht; und

Fig. 5 eine fünfte Ausführungsform der erfundungsgemäßen Zusammensetzung im Querschnitt.

Fig. 1 bis Fig. 5 stellen mögliche Ausführungsformen der erfundungsgemäßen Zusammensetzung dar. In allen Fällen ist zur Veranschaulichung die bevorzugte Tablettenform gewählt.

Fig. 1 zeigt eine Tablette 1, die aus zwei Halbtabletten 2 und 3 besteht, die unterschiedliche oder gleiche Zusammensetzung aufweisen können.

In beiden Halbtabletten ist etwa mittig eine in etwa halbkugelförmige Ausnehmung 4 bzw. 5 zu erkennen, die bei zusammengefügter Tablette 1 zusammen einen in etwa kugelförmigen Hohlraum ergeben.

In diesem Hohlraum ist in der dargestellten Ausführungsform ein einziges Teilchen 6, bestehend aus dem Kern 8 und der Umhüllung 9, aufgenommen, dessen Außendurchmesser geringfügig kleiner ist als der Innendurchmesser des Hohlraumes in der Tablette. In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann Teilchen 6 aber auch den gesamten Hohlraum der Tablette vollständig ausfüllen und an den Wänden desselben anliegen. Wenn der Innendurchmesser des Hohlraums geringfügig größer ist als der Außendurchmesser des Teilchens 6, kann dieses im Hohlraum entweder lose aufgenommen oder durch einen im Zwischenraum angebrachten Kleber fixiert sein.

Bei der Ausführungsform, bei der der Kontakt zwischen dem Teilchen und der dieses umgebenden Basiszusammensetzung verringert ist oder vollständig verhindert wird, besteht der zusätzliche Vorteil, daß beim Herstellungsverfahren, z. B. dem in aufeinanderfolgenden Schritten erfolgenden Verpressen der einzelnen Bestandteile, eine Verformung und möglicherweise daraus folgende Schädigung des Kerns (der Kerne) und/oder der Umhüllung zuverlässig vermieden wird, durch die eine Verminderung der Schutzwirkung der Umhüllung des Kernes (der Kerne) eintreten könnte. Indem

# DE 198 34 181 A 1

verhindert wird, daß auf das Teilchen in irgendeiner Phase des Herstellungsverfahrens Druck ausgeübt wird, kann auch zuverlässig verhindert werden, daß es bei einer bestimmten Zusammensetzung des Kernes (der Kerne) zu einem "Ausbluten" desselben in das Material der Umhüllung und der Basiszusammensetzung hinein kommt. Schließlich kann es bei bestimmten Zusammensetzungen der Umhüllung 9 bzw. der Basiszusammensetzung 2, 3 vorteilhaft sein, einen innigen vollflächigen Kontakt zu vermeiden, da ansonsten in den Grenzschichten Reaktionen auftreten könnten, die unerwünscht sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß die Oberfläche des Teilchens höchstens teilweise in direktem Kontakt mit der Oberfläche der dieses umgebenden Basiszusammensetzung der Tablette steht. Dies kann auf die in dieser Anmeldung konkret beschriebenen und dargestellten Arten erfolgen, aber auch auf jede andere Weise, mit der der angestrebte Zweck erreicht wird. Beispiele sind die lose Anordnung des kleineren Teilchens in einem größeren Hohlraum, die Fixierung eines kleineren Teilchens im größeren Hohlraum in der Weise, daß kein oder nur ein teilweiser Kontakt zwischen dem Teilchen und der Basiszusammensetzung eintritt, das Aufbringen eines Schutzüberzuges über der erfindungsgemäßen Umhüllung des Kerns, etc.

Der Begriff "lokale Umgebung", wie er im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Teilchen verwendet wird, soll die unmittelbare Umgebung um dieses Teilchen herum bezeichnet. Die Konzentration der spezifischen Verbindung in dieser lokalen Umgebung des Teilchens ist der bestimmende Faktor für dessen Stabilität. Bei den bevorzugten Ausführungsformen in Tablettenform wird diese Konzentration in der lokalen Umgebung des Teilchens zumindest bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette durch von dieser in Lösung gehende Moleküle bestimmt. Vorzugsweise ist der Ursprung der "spezifischen Verbindung" daher – zumindest in der Anfangsphase des Hauptwaschganges – eine Verbindung aus der die Tablette bildenden Basiszusammensetzung bzw. wird von dieser im umgebenden Medium erzeugt. Im typischsten Fall handelt es sich dabei bei den üblichen basischen Waschmitteln um OH<sup>-</sup>-Ionen, deren Konzentration als pH-Wert ausgedrückt werden kann.

Sofern als Basiszusammensetzung nicht eine (z. B. basische) Waschmittelzusammensetzung verwendet wird, sondern z. B. eine Wasserenthärterzusammensetzung oder eine Waschverstärkerzusammensetzung, ist der Schutz der Umhüllung des Teilchens durch eine genügend hohe Konzentration der spezifischen Verbindung in der lokalen Umgebung des Teilchens eventuell nur solange gewährleistet, bis die Basiszusammensetzung, z. B. die Tablette, vollständig aufgelöst ist, nämlich in den Fällen, daß die Basiszusammensetzung nicht dazu in der Lage ist, eine genügend hohe entsprechende Konzentration in der Waschlauge zur Verfügung zu stellen. In diesen Fällen wird die genügend hohe Konzentration in der Waschlauge (und damit auch in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) durch die Auflösung des eigentlichen Waschmittels (oder eines weiteren speziellen Zusatzes) erreicht.

Zur Fixierung des Teilchens im Hohlraum kommt selbstverständlich nicht nur ein herkömmlicher Kleber in Betracht, sondern auch andere Zusammensetzungen und Mittel, die den gleichen Zweck erfüllen, beispielsweise eine mechanische Fixierung, wie z. B. ausreichender Reibschnüß zwischen Tablette und Teilchen an zumindest einigen Stellen oder eine Steckverbindung zwischen Tablette und Teilchen. Darüberhinaus sind auch weitere, vorzugsweise während des Hauptwaschganges aufschmelzende oder sich auflösende Verbindungen als Fixierungsmittel zwischen dem Teilchen und der Tablette möglich.

Selbstverständlich sind für die Gestaltung des Hohlraumes in der Tablette bzw. des darin aufgenommenen Teilchens verschiedene weitere geometrische Formen möglich, wie bspw. Ellipsoid, Zylinder, etc. Die Gestalt und Größe des Hohlraumes in der Tablette und diejenige des darin aufgenommenen Teilchens müssen dabei nicht miteinander korrespondieren. So kann beispielsweise in einem kugelförmigen Hohlraum ein zylindrisches Teilchen aufgenommen sein. Alle möglichen weiteren Kombinationsmöglichkeiten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung denkbar. Weiterhin ist es möglich, den Hohlraum nicht nur mit einem Teilchen, sondern mit mehreren kleineren Teilchen zu füllen.

In Fig. 2 ist eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf der Grundlage einer üblichen 2-Schicht-Tablette 1 dargestellt. In diesem Fall besteht die obere Halhtablette 3 aus zwei Teilen, die sowohl einen ausreichenden Hohlraum 5 zur Aufnahme des Teilchens 6 als auch eine Öffnung zur Seite 11 der Tablette hin zur Verfügung stellen. In diesem Fall ist das Teilchen 6 daher nicht vollständig von der Basiszusammensetzung der Tablette 1 umgeben, so daß es im Inneren der Tablette 1 von außen sichtbar ist. Auch in diesem Falle kann das Teilchen im Hohlraum 5 entweder lose aufgenommen sein (sofern durch entsprechende Auswahl der Größe des Teilchens 6 einerseits und der Größe der Öffnung des Hohlraums 5 zur Seite 11 der Tablette sichergestellt ist, daß das oder die Teilchen im Hohlraum nicht durch die Öffnung hindurchtreten kann bzw. können) oder im Inneren des Hohlraums 5 durch entsprechende Mittel, wie bspw. Kleber, fixiert sein.

Eine dritte mögliche Ausführungsform ergibt sich aus Fig. 3. Grundlage ist erneut eine 2-Schicht-Tablette. In der oberen Schicht 2 wird mittels einer geeigneten Vorrichtung eine Vertiefung 4 ausgebildet. In diese Vertiefung 4 wird das Teilchen 6 eingebracht, das in diesem Falle, da die Vertiefung nach der Seite 11 der Tablette 1 hin soweit offen ist, daß ohne Fixierung ein Herausfallen des Teilchens aus der Vertiefung möglich wäre, etwa mit einem Kleber 10 oder einer fixierenden Zwischenschicht oder mechanisch (z. B. durch Reibschnüß) in der Vertiefung fixiert ist. Selbstverständlich ist dieses Prinzip auch auf einschichtige Tabletten übertragbar.

Auch in diesem Falle sind verschiedenste geometrische Ausführungsformen möglich. So kann die Vertiefung beispielsweise parallel zur Seite 11 einen im wesentlichen kreisförmigen Querschnitt aufweisen. Eine beliebige Vielzahl anderer Querschnitte ist allerdings ebenfalls denkbar, bspw. jedes beliebige Vieleck. Das in der Vertiefung 4 aufgenommene Teilchen 6 kann dabei ebenso wie bei der Ausführungsform nach Fig. 2 jede beliebige (und von der Form der Vertiefung 4 unabhängige) Form annehmen, wie bspw. Ellipsoid, Zylinder, Quader, etc.

Es kann auch daran gedacht werden, das Teilchen 6' in einem an beiden Seiten offenen Hohlraum in der Tablette zu fixieren, wie bspw. in einem durch einen aus einer Schicht 2' bestehenden Tablettenkörper 1' hindurchgehenden zylindrischen Loch 4', in dem ein entsprechendes zylindrisches Teilchen 6' fixiert wird (Fig. 4a und b).

Eine weitere mögliche Ausführungsform ergibt sich aus Fig. 5. Diese ist im wesentlichen so aufgebaut wie die Ausführungsform gemäß Fig. 3. Im vorliegenden Fall enthält das Teilchen 6" allerdings nicht nur einen Kern (wie in Fig. 4), sondern eine Vielzahl von Kernen 8", die insgesamt in einer Umhüllung 9" eingebettet sind. Bei dieser Ausführungsform

# DE 198 34 181 A 1

ist es beispielsweise auch möglich, Kerne unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Form (eingekapseltes Material oder feste Kerne) in ein Teilchen 6" einzuarbeiten.

Sowohl bei den dargestellten Ausführungsformen als auch bei weiteren denkbaren Alternativen ist es wesentlich, daß für das die in den Spülgängen freizusetzende(n) Substanz(en) enthaltende Teilchen zumindest in der ersten Phase des Hauptwaschgangs eine lokale Umgebung mit ausreichender Ionenkonzentration bzw. pH-Wert, die (der) als "Trigger" für die Auflösung der Umhüllung dient, vorliegt, d. h. in einer Phase, in der die Waschmittelzusammensetzung noch nicht hinreichend gelöst ist, d. h. der pH-Wert noch relativ niedrig liegt, d. h. kurzzeitig in einem Bereich, in dem eine erhöhte Löslichkeit der Umhüllung gegeben wäre. Auf diese Weise wird sichergestellt, daß die Umhüllung bis zu den Spülgängen eine ausreichende Stabilität aufweist.

10

## Beispiel 1

### Herstellung des Kerns

15

#### a. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung von Säure im Spülgang

Die Freisetzung einer Säure in den Spülgängen einer Waschmaschine soll sowohl der Entfernung von Inkrustierungen als auch der Neutralisierung von alkalischen Rückständen dienen. Vorteilhafterweise werden für diesen Zweck schwache Säuren eingesetzt, wie bspw. Amidosulfonsäure und/oder Maleinsäure. Üblicherweise handelt es sich bei diesen Materialien um Feststoffe, die unmittelbar mit der vorgesehenen Umhüllung versehen werden können, wobei das Beschichtungsverfahren ggf. auf die entsprechende(n) Substanz(en) abgestellt werden muß.

Das Herstellungsverfahren stellt sich wie folgt dar:  
Eine Mischung aus 1,05 g Amidosulfonsäure und 0,45 g Maleinsäure werden in einer Rotationspresse unter einem Druck von 890 kg/cm<sup>2</sup> zu einer Tablette ausgeformt.

25

#### b. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung eines Duftstoffes im Spülgang

Unter Berücksichtigung ähnlicher Erwägungen wie in Beispiel 1a wird ein entsprechender Kern wie folgt hergestellt: 0,0525 g Duftstoff werden auf 0,1975 g feinverteilte Kieseläsäre absorbiert, um ein freifließendes körniges Material zu ergeben. Die resultierenden 0,25 g werden mit 0,6 g mikrokristalliner Cellulose und 0,15 g quervernetztes Polyvinylpyrrolidon vermischt. Die Mischung wird in einer Rundpresse mit einem Innendurchmesser von 10 mm unter einem Druck von 1310 kg/cm<sup>2</sup> tabletiiert, um eine elliptische Tablette mit einer Höhe von 13,1 mm und einem Gewicht von ca. 1 g zu ergeben.

Alternativ dazu können Duftstoffe, die üblicherweise Flüssigkeiten darstellen, auch als den Duftstoff enthaltende Kapseln vorgelegt werden.

#### c. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung von Chlorbleiche im Spülgang

Der Einsatz von Chlorbleiche im Spülgang einer Waschmaschine dient der Verbesserung der Reinigungswirkung und entfaltet gleichzeitig eine zusätzliche Desinfektionswirkung.

Unter Berücksichtigung der Erwägungen in den Beispielen 1a und 1b können derartige Kerne wie folgt hergestellt werden:

1 g Chlorbleiche, z. B. reines Natriumdichlorisocyanurat, kann in einer geeigneten Presse unter einem Druck von 5.600 kg/cm<sup>2</sup> zu einer Tablette verpreßt werden.

45

#### d. Kern für ein Teilchen zur kontrollierten Freisetzung einer Gewebekonditionierungsaktivität im Spülgang

Im vorliegenden Beispiel umfaßt der Kern mehrere Substanzen, die im Spülgang einer Waschmaschine ihre jeweiligen Wirkungen entfalten sollen. Im konkreten Fall handelt es sich um die Kombination eines Weichspülers, eines Mittels zur Verringerung des Aufbaus statischer Elektrizität im Gewebe und eines Mittels zur Verbesserung der erneuten Feuchtigkeitsaufnahme durch das Gewebe.

Eine Aufschämmung aus 58% Harnstoff, 18% Dimethyldistearylammmoniumchlorid (DMDSAC) (90%), 8% eines C<sub>9-11</sub>-Alkohols, ethoxyliert mit 9 Mol Ethylenoxid, und 16% Wasser wurde hergestellt. Die Aufschämmung wurde sprühgetrocknet, um ein körniges Material mit einer Dichte von 580 g/l und der folgenden Zusammensetzung zu erhalten: 68,8 Gew.-% Harnstoff, 19,2 Gew.-% DMDSAC, 9,5 Gew.-% nicht-ionisches Tensid und 2,5 Gew.-% Wasser.

4 g der körnigen Zusammensetzung wurden mit 1 g Cellulose vermischt. Die Mischung wurde in einer Rundpresse mit einem Innendurchmesser von 25 mm und einem Druck von 80 kg/cm<sup>2</sup> tabletiiert, um eine elliptische Tablette mit einer Höhe von 14 mm und einem Gewicht von 5 g zu erhalten.

60

## Beispiel 2

### Screening-Verfahren für Umhüllungsmaterialien

Wie oben ausgeführt, ist es für die vorliegende Erfindung von wesentlicher Bedeutung, daß das Material für die Umhüllung des Teilchenkerne(n), der (die) die Substanz umfaßt (umfassen), die ihre Funktion im wesentlichen im Spülgang entfaltet, eine Löslichkeit zeigt, die von der Konzentration einer spezifischen ausgewählten Verbindung abhängt. Auf diese Weise ist die Umhüllung im Hauptwaschgang im wesentlichen unlöslich und wird löslich gemacht und löst sich vom Teilchen, wenn diese Konzentration während der Spülgänge absinkt.

# DE 198 34 181 A 1

Es ist beobachtet worden, daß die Verdünnung aufgrund des Abpumpens der Waschlauge und des Einströmens von Frischwasser, das im Verlauf der verschiedenen Spülgänge auftritt, bewirkt, daß die entsprechende Konzentration um das 20- bis 200-fache zwischen dem Ende des Hauptwaschganges und dem letzten Spülgang absinkt.

Auf der Grundlage dieser Beobachtung ist ein Verfahren zum Screening der Geeignetheit unterschiedlicher Polymere für ihre Verwendung als Umhüllungsmaterialien entwickelt worden, das in der Bestimmung der Löslichkeit derartiger Polymere bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen besteht, die mindestens um das 20-fache, bevorzugter um das 200-fache auseinanderliegen.

Die Werte für die Konzentration der spezifischen Verbindung, die beim Screening der Polymere verwendet werden sollten, hängen von der Formulierung der Basiszusammensetzung der Tablette ab, in die das umhüllte Teilchen eingearbeitet werden soll.

Tatsächlich sollte der Wert für die höchste Konzentration, die für das Screening-Verfahren verwendet wird, der Konzentration der ausgewählten Verbindung entsprechen, die in der Waschlauge anzutreffen ist, nachdem sich das Waschmittel vollständig aufgelöst hat. Wenn erst einmal diese Konzentration bestimmt ist, sollte der niedrigere Wert für die Konzentration auf das 20- bis 200-fache unterhalb dieses höheren Wertes festgesetzt werden.

Mit diesen Angaben liegt es innerhalb des Durchschnittskönnens und -wissens eines Fachmannes auf diesem Gebiet, die Werte für die Konzentration der Testlösungen zu bestimmen, die in den unten beschriebenen Testverfahren verwendet werden sollten.

## Verfahren zur Vorbereitung der Testlösung und zur Durchführung und Bewertung der Tests

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Die zu untersuchenden Materialien werden in Lösemitteln gelöst, in denen sie leicht löslich sind. Die Lösungen werden auf Glasplatten verteilt und anschließend bei Raumtemperatur aufgetrocknet, bis sie ein konstantes Gewicht zeigen.

Die Glasplatten werden bei einer kontrollierten Temperatur in ein Becherglas mit Testlösung gegeben. Die Lösung wird anschließend mit einem Magnetrührer mit kontrollierter Rührgeschwindigkeit gerührt. Nach ca. 10 Minuten werden die Glasplatten aus dem Becherglas entnommen und bei Raumtemperatur zu konstantem Gewicht getrocknet. Die Ergebnisse werden als Gewichtsverlust [%] ausgedrückt.

Selbstverständlich müssen die Screening-Verfahren an die Zusammensetzung des Waschmittels angepaßt werden, da diese den wesentlichen Einfluß auf die Konzentration der spezifischen Verbindung bzw. pH-Profil im Waschzyklus ausübt. Ziel ist in jedem Fall die Überprüfung des Löslichkeitsgrades der entsprechenden Materialien bei unterschiedlichen Zuständen, nämlich hohe(r) bzw. niedrige(r) Konzentration der spezifischen Verbindung bzw. pH-Wert.

Mit diesen Vorgaben liegt es für einen Fachmann auf diesem Gebiet lediglich in seinem Durchschnittskönnen, spezielle Versuchsparameter für das Screening aufzustellen. Beispielhaft werden im folgenden zwei Screening-Verfahren dargestellt, mit denen einige der möglichen Materialien für die Umhüllung der Teilchen getestet wurden.

## Screening-Verfahren 1

Screening-Verfahren 1 wurde mit Pufferlösungen als Medium für die Simulation der Waschlauge durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zwei Pufferlösungen wie folgt hergestellt:

### Vorratslösung:

7,507 g Glycinpuffer (Merck 104169)

5,850 g NaCl

aufgefüllt mit Wasser auf 1000 ml

### pH 8-Pufferlösung:

500 ml Vorratslösung

500 ml dest. H<sub>2</sub>O

1,23 g 1 N NaOH

### pH 10-Pufferlösung:

500 ml Vorratslösung

500 ml dest. H<sub>2</sub>O

32,6 g 1 N NaOH.

## Screening-Verfahren 2

Screening-Verfahren 2 wurde mit der folgenden Waschmittelformulierung durchgeführt, um die Bedingungen in verschiedenen Stufen eines Waschzyklus zu simulieren.

## Waschmittelformulierung

Zunächst wurde ein sprühgetrocknetes Grundmaterial mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

# DE 198 34 181 A 1

Tabelle 2

Inhaltsstoff	Gew.-%
Natriumcarbonat	7,43
Natrium-LAS	40,0
Zeolith	17,70
Polymer	7,0
Natriumsulfat	9,61
Natriumsilikat	7,00
Seife	4,0
Phosphonat	1,55
Carboxymethylcellulose	1,01
Wasser und Andere	4,7

15

Diese sprühgetrocknete Grundzusammensetzung wurde mit den weiteren folgenden Inhaltsstoffen vermischt, um die endgültige Formulierung zu erhalten:

Tabelle 3

Inhaltsstoff	Gew.-%
sprühgetrocknetes Grundmaterial	22,6
Natriumpercarbonat	20,0
Natriumcarbonat	19,58
Natriumtripolyphosphat	17,42
mikrokristalline Cellulose	6,0
Alkylsulfat	6,0
Polymer	1,50
quervernetztes Polyvinylpyrrolidon	1,80
Enzyme	1,78
TAED	1,00
Polyethylenglykol	0,18
Wasser und Andere	2,14

35

## Screening-Verfahren 3

Screening-Verfahren 3 wird zum Screening auf Verbindungen verwendet, deren Löslichkeit sich in Abhängigkeit von der Konzentration von Kalium-Ionen verändert. Die mit derartigen Screening-Verfahren ermittelten Verbindungen können eingesetzt werden, wenn im Hauptwaschgang – wie zuvor dargestellt – eine entsprechend hohe Konzentration an Kalium-Ionen vorliegt, die entsprechend durch Verdünnung in den Spülgängen herabgesetzt wird.

Das Screening-Verfahren 3 wurde mit der folgenden Formulierung durchgeführt, um entsprechende Bedingungen zu simulieren.

45

50

55

60

65

## Formulierung

Inhaltsstoff	Gew.-%	
Kaliumtripolyphosphat	13,6	5
Kalumbicarbonat	34,0	10
Kaliumsulfat	23,1	15
Kaliumchlorid	12,4	20
Kaliumcarbonat	9,7	25
Borsäure	2,0	30
Natriumperborat-Monohydrat	2,0	
TAED	1,0	
Paraffin	1,0	
Protease	0,2	

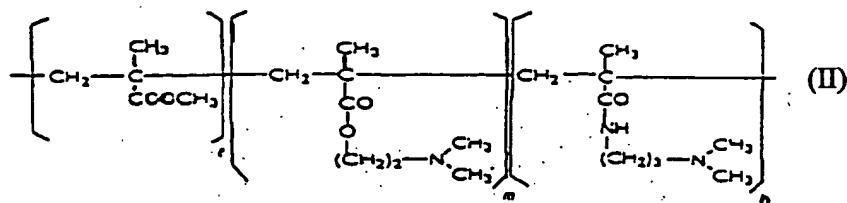
## Beispiel 3

## Auswahl von Materialien für die Umhüllung der Teilchen

35

Mit den in Beispiel 2 beschriebenen Screening-Verfahren wurden verschiedene Materialien auf ihre Eignung als Umhüllung der Teilchen gemäß der vorliegenden Erfindung untersucht. Eines dieser Materialien, im folgenden "Polymer 1", ist ein Polymer, wie es in der japanischen Patentanmeldung KOKAI 61-28440 beschrieben ist, d. h. ein Polymer der allgemeinen Formel II mit  $l/(l+m+n) = 0,35$ ;  $m/(l+m+n) = 0,45$ ;  $l+m+n = 1500-1800$ .

40



45

Die Herstellung des Polymers erfolgte in üblicher Weise durch Massopolymerisation. Die Ergebnisse der Screening-Tests waren wie folgt:

## Screening-Verfahren 1

50

Filme aus Polymer 1 wurden aus einer 10%igen Lösung in Isopropanol hergestellt.

55

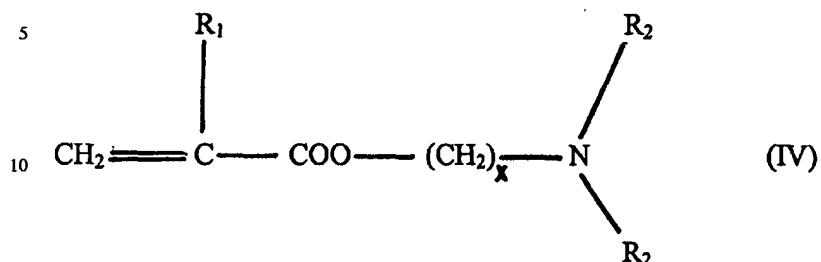
pH-Wert der Pufferlösung	Gewichtsverlust bei 30°C [%]	Gewichtsverlust bei 60°C [%]	
10	7-8	5-8	60
8	81-88	91-95	65

Screening-Verfahren 2 ergab ähnliche Ergebnisse.

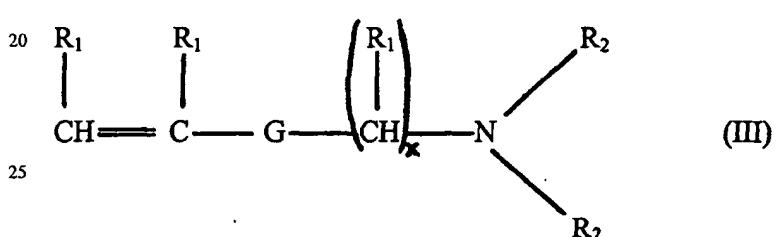
Die Erfindung ist selbstverständlich nicht auf dieses beispielhafte Polymer beschränkt, wobei natürlich bereits eine

DE 198 34 181 A 1

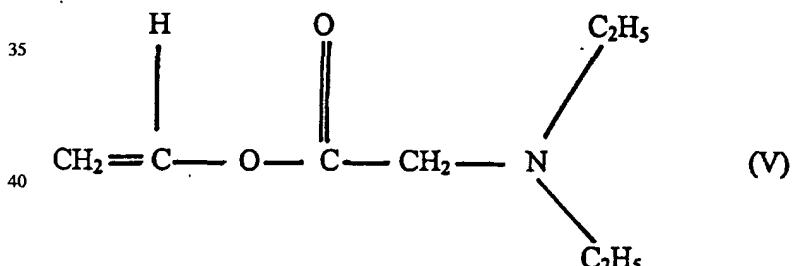
große Variationsmöglichkeit hinsichtlich der in den japanischen Patentanmeldungen KOKAI 60-141705, 61-28440, 61-28441, 61-28596, 61-28597 und 61-28598 genannten Polymere gegeben bzw. auf Verbindungen der Formel IV erweiterbar ist:



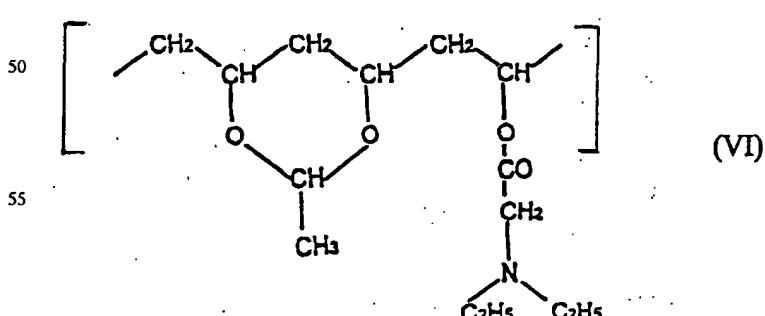
15 wobei  $R_1$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen ist,  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1–5 Kohlenstoffatomen ist und  $x$  eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.  
Daneben sind innerhalb der größeren Klasse von Verbindungen mit Formel III:



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-,  
 30 -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, R<sub>1</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, beispielhaft noch Polymere mit einer Wiederholungseinheit einsetzbar, die auf einer Verbindung mit der Formel V beruhen:

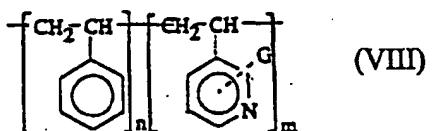
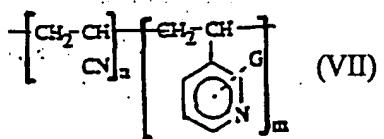


45 bspw. ein pH-empfindliches Polymer ("Polymer 2") mit der Wiederholungseinheit VI, das kommerziell erhältlich ist von  
der Firma SANKYO unter dem Markennamen AEAE®.



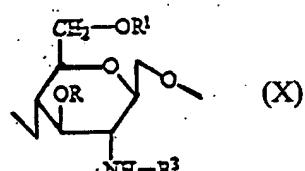
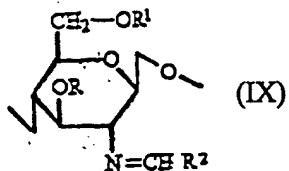
Das oben beschriebene Screening-Verfahren 2 wurde ebenfalls mit "Polymer 2" durchgeführt:  
 15 g "Polymer 2" und 5 g Mowiol® 3-98 (Clariant) wurden in 200 ml einer Mischung aus Wasser/Ethanol/1N HCl 12 : 8 : 1 gelöst. Filme wurden gebildet und getestet, wie oben beschrieben. Die Ergebnisse waren vergleichbar mit denjenigen für "Polymer 1".

65 Weitere Polymere, die die gewünschten Eigenschaften zeigen, bzw. in einfacher Art und Weise so modifiziert werden können, daß sie für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Polymere von Isomeren oder Derivaten von Pyridin, vorzugsweise Copolymere mit Styrol oder Acrylnitril, der folgenden Formeln VII und VIII, in denen G einen Substituenten an einer beliebigen Stelle des Pyridinringes darstellt.



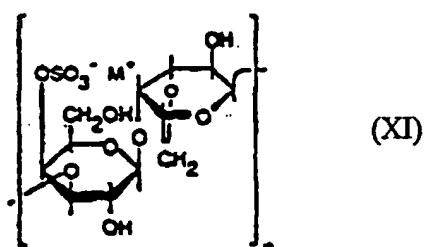
Ein Polymer gemäß obiger Formel VIII, nämlich Poly(4-Vinylpyridin-Styrol)-Copolymer (Scientific Polymer Products, Inc.), "Polymer 3", wurde gemäß dem oben beschriebenen Screening-Verfahren 2 getestet: 10 g "Polymer 3" wurden in 230 ml Wasser/1N HCl 6,25 : 1 gelöst. Die Bildung der Filme und die Durchführung der Tests erfolgte wie oben beschrieben. Die Ergebnisse waren vergleichbar mit denjenigen für "Polymer 1" und "Polymer 2".

Weitere Polymere sind (z. B. statistische) Polymere, die von Chitosan abgeleitet sind, auf der Grundlage der folgenden Monomer-Einheiten IX und X:



Daneben ist es auch möglich in der Umhüllung des Kernmaterials Substanzen oder Substanzgemische einzusetzen, die hinsichtlich ihres Löslichkeitsverhaltens auf eine Änderung in der Ionenkonzentration reagieren, d. h. Ionenkonzentrations-empfindliche Polymere. Hierfür kommen beispielsweise die in den Druckschriften EP 0 284 191 A2 und EP 0 284 334 A2 beschriebenen partiell hydrolysierten Polyvinylacetate (kommerziell erhältlich unter dem Markennamen Mowiol® (Clariant)) in Betracht, die in der Gegenwart von Boraten aufgrund der Komplexierung der Borate mit Polyolen eine entsprechende Ionenkonzentrations-Abhängigkeit zeigen. Erste erfolgreiche Tests wurden mit dem Produkt Mowiol® 56-88 durchgeführt.

Ein weiteres Ionenkonzentrations-empfindliches Polymer ist das Polysaccharid  $\kappa$ -Carrageenan, das sich in Screening-Verfahren 3 (siehe Beispiel 2) als in seiner Löslichkeit von der Kalium-Ionen-Konzentration im umgebenden Medium abhängiges Polymer erwiesen hat.  $\kappa$ -Carrageenan wird dargestellt durch die folgende Formel XI:



Dieses Polymer, bezeichnet als "Polymer 4", wurde gemäß dem oben beschriebenen Screening-Verfahren 3 getestet: 4 g  $\kappa$ -Carrageenan wurden in 96 g Wasser gelöst, 10 g Mowiol® 18-88 wurden in 90 g Wasser gelöst und beide Lösungen wurden vermischt. Die resultierende Lösung wurde für die Bildung der Filme und die Durchführung der Tests verwendet, wie oben beschrieben. Folgende Ergebnisse wurde erhalten:

Konzentration Reinigungs- mittel	Gewichtsverlust bei 30 °C [%]	Gewichtsverlust bei 60 °C [%]
4 g/l	0,5-3,0	11,0-12,0
0,02 g/l	24,5-25,0	78,0-85,0

Die obige Liste von Verbindungen, die für die erfundungsgemäße Umhüllung geeignet sind, ist selbstverständlich nicht abschließend. Weitere Polymere, die ihre Löslichkeit durch Veränderung der Konzentration einer spezifischen Verbindung, z. B. des pH-Wertes, im gewünschten Bereich verändern, sind denkbar oder können entwickelt werden und fallen somit unter den Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung. Unter anderem kommen für die erfundungsgemäße Umhüllung auch Verbindungen in Betracht, die hinsichtlich ihres Löslichkeitsverhaltens auf die Veränderung der Konzentration nicht-ioniischer Verbindungen im umgebenden Medium reagieren. Darüberhinaus sind die für die erfundungsgemäße Umhüllung geeigneten Substanzen nicht auf polymere Verbindungen beschränkt, obgleich solche Verbindungen hier als bevorzugte Ausführungsformen beschrieben sind.

Mit Hilfe der oben angegebenen Screening-Verfahren bzw. Screening-Verfahren, die auf die Messung einer spezifischen Ausschaltungsfunktion basieren.

# DE 198 34 181 A 1

schen Konzentrations-Empfindlichkeit angepaßt sind, können verschiedene kommerziell verfügbare oder durch einfache Modifikationen erhältliche Materialien auf ihre Eignung in der vorliegenden Erfindung untersucht werden. Die Auswahl derartiger Polymere ist bei der entsprechend klaren Zielvorgabe und den angegebenen Screening-Verfahren eine für den Durchschnittsfachmann ohne Schwierigkeiten zu lösenden Aufgabe.

5

## Beispiel 4

### Herstellung eines erfundungsgemäßen Teilchens

10 Die in Beispiel 1 beschriebenen unterschiedlichen Kerne wurden als Grundlage zur Herstellung von erfundungsgemäßen Teilchen verwendet. Diese Kerne wurden in einer Vorrichtung zum Aufbringen einer Filmbeschichtung, wie sie aus der pharmazeutischen Industrie bekannt ist (bspw. von den Firmen Lödige, Hüttlin, GS, Manesty und Driam), einzeln oder zu mehreren (Fig. 5) mit einer Umhüllung versehen.

In dem Fall, daß der (die) Kern(e) einen Inhaltsstoff aufweist (aufweisen), der eine gewisse Unverträglichkeit mit dem Material der Umhüllung zeigt, kann (können) der (die) Kern(e) vor Aufbringen dieser Umhüllung zunächst mit einem Schutzüberzug versehen werden. Hierfür kommen verschiedene aus dem Stand der Technik bekannte Materialien in Betracht, wie bspw. Cellulose, Cellulosederivate, Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Derivate und Mischungen derselben. Bei Verwendung der Kerne von Beispiel 1 wurde in den Fällen 1a, 1b und 1c ein solcher Schutzüberzug verwendet, wobei hierbei eine 10 Gew.-%ige wässrige Lösung des Polyvinylalkohols Mowiol® 5-88 (Clariant) zum Einsatz kam. Im Falle von Beispiel 1a wurde der Kern mit 0,76 g einer solchen Lösung überzogen, im Falle von Beispiel 1b wurden 0,40 g derselben Lösung verwendet und im Falle von Beispiel 1c wurden 0,29 g derselben Lösung verwendet.

Die Umhüllung kann auf den (die) Kern(e) bzw. den Schutzüberzug grundsätzlich in jeder beliebigen Menge und Dicke aufgebracht werden, solange gewährleistet ist, daß die Umhüllung sich in den Spülgängen schnell genug ab- oder auflöst, damit die im Kern (in den Kernen) enthaltene(n) Substanz(en) ihre Wirkung(en) entfalten kann (können). In einer bevorzugten Ausführungsform werden auf die Kerne 1–10 Gew.-%, bevorzugt 4–8 Gew.-% des Ionenkonzentrationsempfindlichen Umhüllungsmaterials (Trockenmasse), bezogen auf die Masse des gesamten Teilchens aufgebracht.

Vorzugsweise sollten die erfundungsgemäßen Teilchen eine solche Größe aufweisen, daß sie durch die Abpumpvorgänge nach dem Hauptwaschgang bzw. den einzelnen Spülgängen nicht oder zumindest nicht in beträchtlichem Umfang aus der Waschmaschine ausgetragen werden. Hierfür ist üblicherweise eine Größe von ungefähr 1 cm größter Durchmesser ausreichend. Kleinere oder größere Abmessungen können aber selbstverständlich gewählt werden, solange die Funktionsweise insgesamt gewährleistet ist.

Für die weiteren Tests wurde als Umhüllung "Polymer 1" aus Beispiel 3 verwendet und als 10 %ige Lösung des Polymer in 0,055 N wässriger HCl aufgebracht.

35

## Beispiel 5

### Herstellung einer Tablette mit erfundungsgemäßem Teilchen

Beispielhaft wird im folgenden die Herstellung einer einschichtigen Tablette oder einer zweischichtigen Tablette, bei der beide Schichten dieselbe Zusammensetzung aufweisen, beschrieben. Eine derartige Tablette kann durch Verpressen der pulvelförmigen Inhaltsstoffe in grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannten Maschinen und unter Anwendung von grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannten Betriebsparametern hergestellt werden.

Die Zusammensetzung einer solchen Tablette orientiert sich dabei an handelsüblichen Produkten. Beispielhaft werden im folgenden eine Waschmitteltablette, eine Wasserenthärtertablette und eine Waschverstärkertablette beschrieben.

45

#### Waschmitteltablette

Die Mischung der Zusammensetzung für eine Waschmitteltablette kann beispielsweise auf der Grundlage einer Waschmittelformulierung erfolgen, wie sie in Beispiel 2, Tabellen 2 und 3, dargestellt ist. Die daraus resultierende granuläre Zusammensetzung hat eine Schüttdichte von ungefähr 690 g/l und kann in einer entsprechenden Pressung unter einem Druck von 21 kg/cm<sup>2</sup> tabletiert werden, um eine Halbtablette mit Vertiefung zu ergeben, mit einem Gewicht von ungefähr 20 g.

Eines der gemäß Beispiel 1 und 4 hergestellten erfundungsgemäßen Teilchen wird in die Ausnehmung der Halbtablette gegeben. Anschließend wird eine fixierende Substanz, z. B. ein Kleber (bspw. Polyethylenglykol, Polyvinylether, Polyvinylalkohol, Silikat, bevorzugt geschmolzenes PEG 4000) auf die entsprechende Fläche der Halbtablette und ggf. auch auf das Teilchen aufgebracht und die zweite Halbtablette auf die erste Halbtablette mit erfundungsgemäßen Teilchen aufgepreßt. Auf diese Weise entsteht eine Waschmitteltablette mit einem derzeit handelsüblichen Gewicht von ca. 40 g.

#### Wasserenthärtertablette

60

Folgende Inhaltsstoffe wurden vermischt:

65

Tabelle 4

Inhaltsstoff	Gew.-%	
Natriumcarbonat	20	5
Trinatriumcitrat	20	10
Polymer	18,5	15
Schichtförmiges Silikat	10	20
Mikrokristalline Cellulose	10	25
Polyethylenglykol 6000	10	
Phosphonat	3	
Wasser	8,5	

Die resultierende granuläre Zusammensetzung wird unter einem Druck von 150 kg/cm<sup>2</sup> tablettiert, um eine Halbtablette mit Ausnehmung zu ergeben, mit einem Gewicht von etwa 8 g.

Die Komplettierung um das erfundungsgemäße Teilchen und das Zusammenfügen der Halbtabletten erfolgt wie zuvor für die Waschmitteltablette beschrieben.

#### Waschverstärkertablette

Unter Anwendung der bekannten Technologie zur Herstellung einer zweischichtigen Tablette wird eine Waschverstärkertablette hergestellt, deren unterschiedlich schwere Schichten (26/74) eine unterschiedliche Zusammensetzung gemäß der folgenden Tabelle aufweisen:

Tabelle 5

Inhaltsstoff	Gew.-% 1. Schicht (26 %)	Gew.-% 2. Schicht (74 %)	
Natriumpercarbonat		75,93	40
Zitronensäure	17,50	5,13	45
Mikrokristalline Cellulose	7,00	7,00	50
Schichtsilikat	5,00	5,00	55
Enzyme	5,06		60
Natriumbicarbonat	9,94	1,37	65
TAED	50,00		
Polyethylenglykol 6000	4,00	4,00	
Polyvinylpyrrolidon	1,50	1,50	
Weitere		0,068	

# DE 198 34 181 A 1

Wie in Fig. 3 dargestellt ist in der oberen Schicht eine Vertiefung ausgebildet, in die zunächst Kleber oder dergleichen und anschließend das erfindungsgemäße Teilchen gegeben wird.

Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen sowie den Zeichnungen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

## Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Verwendung in einer Waschmaschine, gekennzeichnet durch
  - eine Basiszusammensetzung (2; 3; 2'), die ihre Funktion im wesentlichen im Hauptwaschgang der Waschmaschine entfaltet; und
  - mindestens ein Teilchen (6; 6'; 6''), mit
    - mindestens einem Kern (8; 8'; 8''), der mindestens eine Substanz umfaßt, die ihre Funktion im wesentlichen in den Spülgängen der Waschmaschine entfaltet; und
    - einer den (die) Kern(e) im wesentlichen vollständig umgebenden Umhüllung (9; 9'; 9''), die mindestens eine Verbindung umfaßt, deren Löslichkeit mit sinkender Konzentration einer spezifischen Verbindung im umgebenden Medium zunimmt;
- 10 wobei Mittel vorgesehen sind, um bis zum Beginn der Spülgänge eine wesentliche Auflösung der Umhüllung (9; 9'; 9'') oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung (9; 9'; 9'') vom Kern (8; 8'') bzw. von den Kernen (8'') zu verhindern.
- 15 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der spezifischen Verbindung in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) (6; 6'; 6'') bis zum Beginn der Spülgänge ausreichend hoch ist, um bis zu diesem Zeitpunkt eine wesentliche Auflösung der Umhüllung (9; 9'; 9'') und eine wesentliche Ablösung der Umhüllung (9; 9'; 9'') vom Kern (8; 8'') bzw. von den Kernen (8'') zu verhindern.
- 20 3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6; 6'; 6'') mit einer Substanz überzogen ist (sind), die sich – weitgehend unabhängig von der Konzentration der spezifischen Verbindung im umgebenden Medium – im Verlaufe der Spülgänge der Waschmaschine auf- oder ablöst.
- 25 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Basiszusammensetzung in Form einer Tablette (1; 1') vorliegt.
- 30 5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Teilchen (6; 6'; 6'') so in oder an der Tablette (1; 1') angeordnet ist, daß die Konzentration der spezifischen Verbindung in der lokalen Umgebung des (der) Teilchens (Teilchen) bis zur im wesentlichen vollständigen Auflösung der Tablette (1; 1') ausreichend hoch ist, um eine wesentliche Auflösung der Umhüllung oder eine wesentliche Ablösung der Umhüllung vom Kern (von den Kernen) zu verhindern.
- 35 6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. alle Teilchen (6) in mindestens einem vollständig von der Basiszusammensetzung (2; 3) umgebenen Hohlraum (4, 5) der Tablette (1) aufgenommen ist bzw. sind.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Hohlraum (4, 5) ein oder mehrere Teilchen (6) enthält, das allein bzw. die zusammengenommen im wesentlichen das gleiche Volumen aufweist (aufweisen) wie der Hohlraum (4, 5).
- 40 8. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Hohlraum ein größeres Volumen aufweist als das bzw. alle Teilchen (6), das bzw. die in dem jeweiligen Hohlraum (4, 5) aufgenommen ist bzw. sind.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4, 5) lose angeordnet ist (sind).
- 45 10. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4, 5) fixiert ist (sind).
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6) im Inneren des Hohlraumes (4, 5) durch einen Kleber fixiert ist (sind).
- 50 12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum (4, 5) im wesentlichen mittig im Inneren der Tablette (1) angeordnet ist.
13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette (1) einen einzigen, im wesentlichen kugelförmigen Hohlraum (4, 5) aufweist.
- 55 14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Hohlraum (4, 5) ein einziges, im wesentlichen kugelförmiges Teilchen (6) aufgenommen ist, dessen Außendurchmesser geringer ist als der Innendurchmesser des Hohlraums.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. alle Teilchen (6'; 6'') in mindestens einem Hohlraum (4') der Tablette (1') aufgenommen ist bzw. sind, der nur teilweise von der Basiszusammensetzung (2') umgeben ist.
- 60 16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum eine Vertiefung (4') in einer der Oberflächen (11') der Tablette (1') ist, in der das (die) Teilchen (6'; 6'') zumindest teilweise aufgenommen ist (sind).
17. Zusammensetzung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') so in dem Hohlraum oder der Vertiefung (4') aufgenommen ist (sind), daß es (sie) nicht über die Oberfläche(n) (11') der Tablette (1') hervorsteht (hervorstehen).
- 65 18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum oder die Vertiefung (4') lediglich ein einziges Teilchen (6') enthält, dessen Volumen und Form im Bereich des Hohlraums oder der Vertiefung mit dem Volumen und der Form des Hohlraumes oder der Vertiefung (4') im wesentlichen über-

# DE 198 34 181 A 1

einstimmt und das diesen (diese) im wesentlichen vollständig ausfüllt.

19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum oder die Vertiefung (4') parallel zu einer der Oberfläche(n) (11'), zu der er sich öffnet bzw. in der sie angeordnet ist, eine im wesentlichen kreisförmige Querschnittsfläche aufweist. 5

20. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraum oder die Vertiefung (4') sich zu der (den) Oberfläche(n) (11') nur soweit öffnet, daß das (die) darin aufgenommene(n) Teilchen (6'; 6'') nicht durch die Öffnung(en) des Hohlraums oder der Vertiefung (4') hindurchtreten kann (können). 10

21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') im Hohlraum oder in der Vertiefung (4') lose angeordnet ist (sind).

22. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') im Hohlraum oder in der Vertiefung (4') fixiert ist (sind).

23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) Teilchen (6'; 6'') im Hohlraum oder in der Vertiefung (4') mit einem Kleber (10') fixiert ist (sind).

24. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Basiszusammensetzung (2; 3; 2') wenigstens eine Zusammensetzung umfaßt, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus einer Waschmittelzusammensetzung, einer Wasserenthärterzusammensetzung und einer Waschverstärkerzusammensetzung besteht. 15

25. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung (9; 9'; 9'') wenigstens eine Verbindung umfaßt, die bei der Konzentration der spezifischen Verbindung am Ende des Hauptwaschganges der Waschmaschine nicht oder nur wenig löslich ist und bei der Konzentration der spezifischen Verbindung in den Spülgängen eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie in den Spülgängen so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das Medium der Spülgänge ermöglicht wird. 20

26. Zusammensetzung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit der Verbindung mit sinkender OH<sup>-</sup>-Jonenkonzentration und damit abnehmendem pH-Wert im umgebenden Medium zunimmt. 25

27. Zusammensetzung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung bei einem pH-Wert oberhalb von 10 keine oder nur geringe Löslichkeit zeigt und bei einem pH-Wert unterhalb von 9 eine so ausreichende Löslichkeit zeigt, daß sie in den Spülgängen so weitgehend aufgelöst oder vom Kern (von den Kernen) abgelöst wird, daß ein zumindest teilweises Austreten des Kernmaterials in das Medium der Spülgänge ermöglicht wird.

28. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein Polymer umfaßt. 30

29. Zusammensetzung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein pH-empfindliches Polymer umfaßt, das wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die mindestens eine basische Funktion aufweist, die nicht Teil der Rückgratkette des Polymers ist.

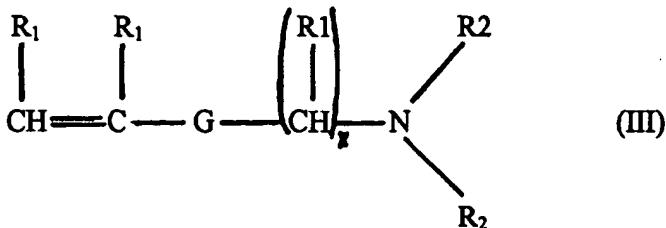
30. Zusammensetzung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer wenigstens eine Wiederholungseinheit umfaßt, die auf einer Verbindung beruht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylalkoholderivaten, Acrylaten oder Alkylacrylaten besteht, die besagte basische Funktion umfassen. 35

31. Zusammensetzung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Kohlehydrat ist, das mit besagter basischen Funktion funktionalisiert ist.

32. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 29 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein Amin ist. 40

33. Zusammensetzung nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Funktion ein sekundäres oder tertiäres Amin ist.

34. Zusammensetzung nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel III beruht: 45



wobei G eine Verknüpfungsgruppe ist, die ausgewählt ist aus -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -NHCONH-, -NHCOO-, -OCONH- oder -OCOO-, R<sub>1</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen ist, R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen ist und x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist. 50

35. Zusammensetzung nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungseinheit auf einer Verbindung mit der folgenden Formel IV beruht: 60

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

65



**- Leerseite -**

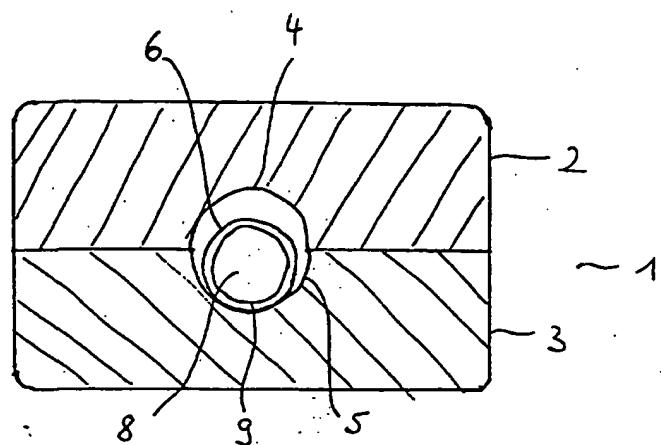


FIG. 1

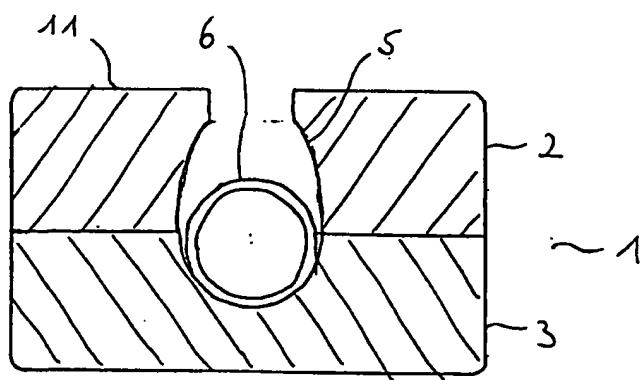


FIG. 2

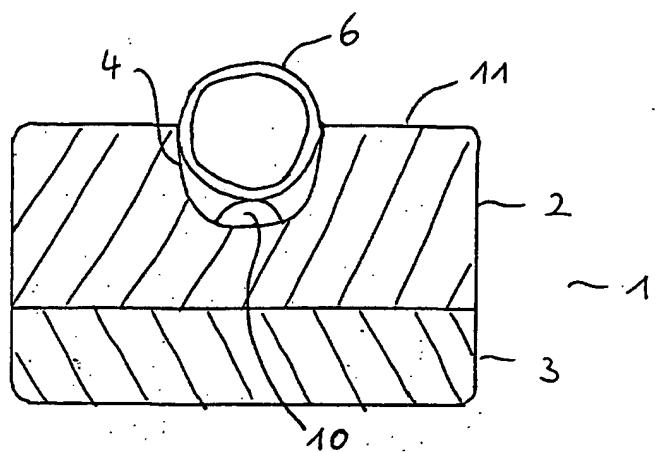


FIG. 3

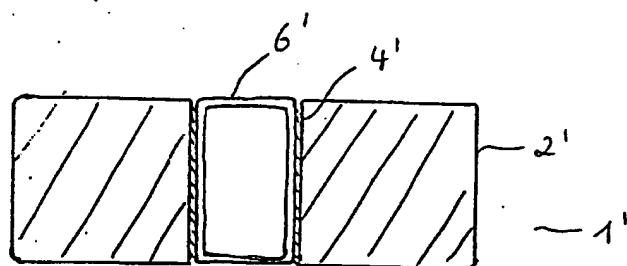


FIG. 4a

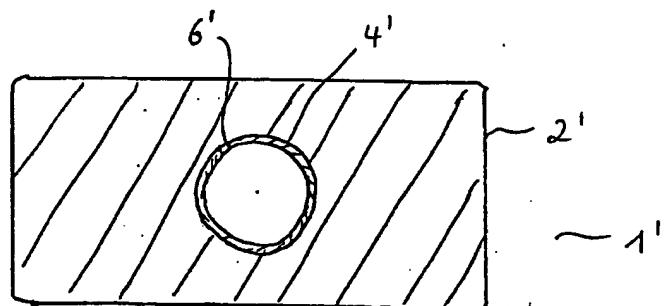


FIG. 4b

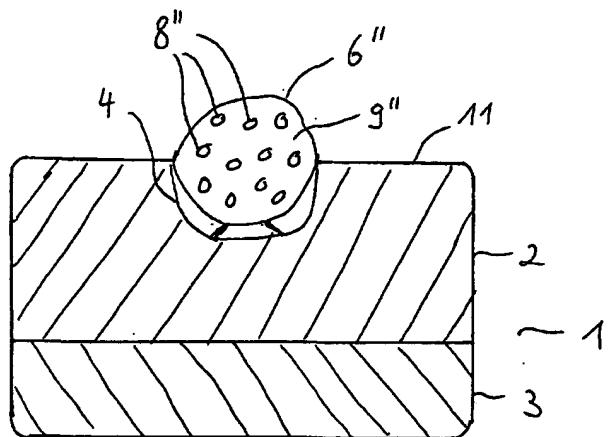


FIG. 5